

①9 RÉPUBLIQUE FRANÇAISE
INSTITUT NATIONAL
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE
PARIS

①1 N° de publication :
(à n'utiliser que pour les
commandes de reproduction)

2 698 885

②1 N° d'enregistrement national :

92 14646

⑤1 Int Cl⁸ : C 23 C 24/08 , B 23 P 5/00 , B 23 K 26/00

⑫

DEMANDE DE BREVET D'INVENTION

A1

②2 Date de dépôt : 04.12.92.

③0 Priorité :

⑦1 Demandeur(s) : INSTITUT NATIONAL
POLYTECHNIQUE DE GRENOBLE Etablissement
public à caractère scientifique, culturel et professionnel
— FR.

⑦2 Inventeur(s) : Pons Michel et Sainfort Gérard.

④3 Date de la mise à disposition du public de la
demande : 10.06.94 Bulletin 94/23.

⑤6 Liste des documents cités dans le rapport de
recherche préliminaire : *Se reporter à la fin du
présent fascicule.*

⑥0 Références à d'autres documents nationaux
apparentés :

⑦3 Titulaire(s) :

⑦4 Mandataire : Cabinet A. Thibon-Littaye Thibon-Littaye
Annick.

⑤4 Procédé de traitement de surface de substrats métalliques et revêtements durs ainsi obtenus.

⑤7 La présente invention concerne un procédé de traitement superficiel d'un substrat métal ou alliage métallique conduisant à la formation d'un revêtement dur dudit substrat par incorporation de particules dures dans une couche superficielle dudit substrat, caractérisé en ce que: l'on forme d'abord sur la surface du substrat à traiter, un dépôt de particules céramiques en dispersion régulière dans un liant organique, et en ce que l'on soumet ensuite ledit dépôt à l'action d'un faisceau d'énergie concentrée dans des conditions propres à provoquer simultanément l'élimination, notamment par combustion dudit liant, la fusion temporaire de ladite couche superficielle du substrat cependant que lesdites particules sont incorporées dans la couche superficielle du substrat.

FR 2 698 885 - A1



PROCEDE DE TRAITEMENT DE SURFACE DE SUBSTRATS METALLIQUES ET
REKETEMENTS DURS AINSI OBTENUS.

La présente invention concerne un procédé de
traitement de surface de substrats métal ou alliage
5 métallique conduisant à la formation d'un revêtement dur en
surface desdits substrats.

Dans de nombreux secteurs d'application industrielle,
les pièces métalliques utilisées doivent présenter des
caractéristiques élevées notamment quant à la résistance à
10 l'usure, à l'éraillure, aux déformations, à la corrosion, au
chauffage et/ou à l'érosion.

De nombreuses méthodes visant à conférer aux pièces
métalliques de telles caractéristiques sont déjà mises en
oeuvre et passent par la formation d'un revêtement dur en
15 surface des substrats métalliques que constituent ces pièces.

Ces techniques permettent le revêtement de la surface
métallique ou bien la modification de la composition et/ou de
la microstructure de la surface de la pièce traitée.

On peut citer entre autres, la cémentation au
20 carbone, la nitruration, le soudage d'une couche fortement
alliée sur la couche superficielle d'une pièce métallique, la
trempe au chalumeau, la trempe par induction, le martelage,
la formation d'un alliage superficiel par incorporation d'un
élément d'addition au moyen d'un faisceau concentré d'énergie
25 tel un faisceau laser.

Un revêtement peut être obtenu également par
chromage, par nickelage, par pulvérisation de réfractaires au
jet de plasma ou au chalumeau, par le placage par laminage.

La présente invention propose un nouveau procédé de
30 traitement de substrats métalliques permettant de mieux
satisfaire aux besoins de la pratique à savoir obtenir un
revêtement relativement épais et possédant un profil régulier
de dureté afin d'éviter tout changement brusque de dureté qui

nuirait aux qualités que l'on cherche à conférer aux pièces traitées.

L'invention consiste essentiellement en un procédé de traitement de surface d'un substrat métal ou alliage
5 métallique conduisant à la formation d'un revêtement dur en surface dudit substrat métallique par incorporation de particules dures dans une couche superficielle du substrat. Le procédé dans un premier temps à apporter sur la surface du substrat à traiter un dépôt de particules céramiques en
10 dispersion régulière dans un liant organique, à soumettre ensuite ledit dépôt à l'action d'un faisceau d'énergie concentrée dans des conditions propres à provoquer simultanément l'élimination, notamment par combustion dudit liant, la fusion temporaire du substrat dans ladite couche
15 superficielle, cependant que lesdites particules sont incorporées dans la couche superficielle du substrat.

Ainsi, ce revêtement dur est obtenu par modification des propriétés mécaniques et chimiques superficielles dudit substrat métallique par incorporation des particules dures de
20 type céramique.

Cette incorporation est effectuée de façon à ce que lesdites particules dures soient dispersées régulièrement dans cette couche superficielle dudit substrat de manière à y réaliser des inclusions sous forme de dispersions.

25 Pour cela, le procédé selon l'invention consiste essentiellement en deux étapes : application d'une suspension renfermant les particules dures sur la surface du substrat et chauffage brutal au moyen d'un faisceau concentré d'énergie tel un laser.

30 La dispersion des poudres céramiques dans un substrat métallique entraîne un durcissement de la surface dudit substrat.

Selon une des caractéristiques de l'invention, des particules dures de type céramique présentant une taille

inférieure à un micron sont avantageusement utilisées sur des substrats métalliques qui traités selon le procédé de l'invention présentent alors des caractéristiques de surface grandement améliorées.

- 5 On utilise avantageusement et de préférence des particules dures de type céramique se présentant sous la forme de poudre céramique constituée de sphérules de dimensions submicroniques, possédant une surface lisse et régulière ainsi qu'une granulométrie uniforme et qui sont de
10 préférence du carbure, nitrure, carboniture de titane.

Ces poudres céramiques submicroniques peuvent être notamment les poudres céramiques obtenues conformément à la technique décrite dans le brevet français n° 8700092 de la société française dite CEREX.

- 15 Les particules dures submicroniques présentent de façon avantageuse des dimensions comprises entre 0,01 et 1 μm , de préférence elles se situent entre 0,1 et 0,8 μm .

- L'incorporation de particules du type céramique de dimensions submicroniques dans le substrat métallique permet
20 d'obtenir de façon avantageuse des caractéristiques de surface du substrat métallique traité selon le procédé de l'invention supérieures à celles obtenues avec d'autres poudres céramiques.

- Ces particules dures, afin d'être appliquées sur le
25 substrat métallique à traiter sont mises en suspension dans un solvant organique. Ce solvant organique peut avantageusement être du type polymère thermoplastique.

- Les particules sont mises en suspension dans ce type de polymère, rendu avantageusement liquide ou pâteux par
30 chauffage à une température de l'ordre de 80 à 120°C. Ainsi, l'enduction de la surface du substrat à traiter se fait avantageusement en une couche lisse et régulière.

- Le refroidissement de la préparation ainsi étendue permet l'obtention avantageuse d'une couche solide renfermant
35 une dispersion de particules dures.

Parmi les solvants organiques, on utilise de préférence le polyoxyéthylène, et le polyéthylène glycol.

Lors de la mise en suspension des particules dures dans le solvant, l'adjonction d'additifs tels que des agents
5 de surface ou bien des agents thixotropiques permet une meilleure dispersion des particules et évite ainsi la formation d'agrégats qui pourraient nuire à la bonne uniformité de la dispersion des particules dures dans la couche superficielle du substrat métallique traité.

10 En outre, ce solvant est choisi de façon avantageuse de façon à ce qu'il ne se liquéfie pas lors du chauffage ultérieur c'est-à-dire qu'il puisse être comburer sans qu'il en découle une fluidité de la couche appliquée qui pourrait entraîner une redistribution des particules dures avant le
15 refroidissement complet du revêtement.

La densité surfacique de la couche de suspension ainsi étendue dépend essentiellement de l'épaisseur de cette couche. L'épaisseur de la couche de suspension déposée varie quant à elle selon la masse de poudre de céramique mise en
20 solution.

Cette épaisseur peut avantageusement aller jusqu'à 0,5 mm. La suspension présente alors après l'enduction une densité surfacique qui varie avantageusement entre 2 mg/cm² et 50 mg/cm².

25 De préférence, la couche étendue sur le substrat métallique a une épaisseur de 80 µm à 120 µm.

La suspension concentrée est appliquée sur la surface du substrat métallique à traiter, par projection, par étalement au pinceau, ou par toute autre méthode connue de
30 l'homme de l'art afin de réaliser un film régulier.

La surface du substrat métallique à traiter ainsi préparée est alors soumise à un chauffage intense par un faisceau concentré d'énergie.

Ce chauffage par faisceau concentré d'énergie est avantageusement opéré de manière à fondre la couche superficielle du substrat métallique. Ainsi, une élévation de température suffisamment rapide et une température finale
5 suffisamment élevée provoquent à la fois la combustion du solvant organique et la fusion superficielle du substrat métallique. Les conditions de chauffage jouent un rôle important. En effet, il est avantageux d'éviter un chauffage qui conduirait à une fluidité de la couche appliquée avant
10 combustion du liant organique et qui pourrait entraîner une redistribution des particules avant refroidissement complet.

Un faisceau concentré d'énergie peut être obtenu par tous moyens appropriés : laser, bombardement électronique, induction, plasma, etc. De préférence, dans le procédé de
15 traitement de surface de substrats métalliques, selon l'invention, on utilise un faisceau laser.

En effet, les modifications superficielles d'un matériau par irradiation laser sont multiples et variées ; il est possible de définir, en fonction de l'application
20 recherchée, des régimes de fonctionnement qui conduisent à des recuits, à des fusions avec ou non incorporation d'un élément d'addition.

L'avantage de ces sources laser est leur aptitude à produire de fortes densités de puissance à l'air.

25 En outre, les vitesses de solidification peuvent être rapides et conduire à des structures métallurgiques originales.

Les paramètres de fonctionnement du laser permettent avantageusement d'obtenir un revêtement relativement épais,
30 homogène, présentant par conséquent un profil de dureté régulier. Les épaisseurs de revêtement obtenues dépendent de la puissance du faisceau laser et de sa vitesse de déplacement.

On peut comprendre que s'agissant d'un faisceau concentré d'énergie tel que le laser, le traitement global selon l'invention s'effectue en multipasses et que lors de l'irradiation par passes successives, le liant est éliminé

5 par combustion dans la région se trouvant directement soumise au faisceau de traitement alors qu'il se fluidifie dans les régions proches de la région en cours de traitement, cette fluidification s'étendant de proche en proche. On peut supposer que cette fluidification homogénéiserait localement

10 la couche d'enduction avant le passage du faisceau. De plus, on peut penser qu'en présence du gradient de température existant au sein d'un milieu se présentant ainsi sous forme de bain fondu, il se crée localement lors du passage du faisceau au-dessus d'une zone déterminée du substrat, lors de

15 l'irradiation par passes successives, des forces motrices de convection provoquant l'incorporation des particules dans la couche superficielle du substrat (effet MARANGONI) ce qui expliquerait au moins en partie, les qualités du revêtement obtenu.

20 On peut utiliser un faisceau laser dont la densité de puissance varie de 10^8 à 10^9 W.m⁻². L'épaisseur du revêtement est alors comprise avantageusement entre 0,1 et 0,2 mm. En utilisant des sources plus puissantes, l'épaisseur sera plus grande mais si l'on veut obtenir la même concentration en

25 particules, il faut une couche d'enduction plus épaisse.

De préférence, on utilise des densités de puissance de fonctionnement comprises entre 10^8 et 5×10^8 W.m⁻².

Les vitesses de déplacement du faisceau laser seront comprises avantageusement entre 1 mm/s et 20 mm/s.

30 L'irradiation des surfaces à traiter est avantageusement faite par des passes successives du faisceau laser.

L'aspect général de la couche superficielle d'un substrat métallique base fer traité par le procédé de l'invention est caractérisé par des grains de fer qui

35 contiennent certainement des particules dures et par des

espaces entre les grains qui résultent de la précipitation d'un biphasé Fe + particules dures.

La taille moyenne des grains est de l'ordre de 10 μm et celle des espaces de l'ordre de 1 μm .

5 Le durcissement D dépend de la concentration et de l'espacement entre les particules dures.

Le durcissement D est d'autant plus important que la distance l entre les particules est faible.

On obtient alors un durcissement significatif avec
10 une dispersion de 10 à 20 % de particules dures ayant une taille inférieure à un micron.

La structure métallurgique de la couche superficielle du substrat métallique traité par le procédé de l'invention est semblable à celle des composites métal-céramique ou
15 cermet. On peut penser que le renforcement de la couche superficielle est essentiellement dû aux carbures ou nitrures et par conséquent à la forme cermet du revêtement.

Les particules céramiques d'inclusion sont des poudres CEREX étant entendu que des poudres équivalentes, par
20 granulométrie, régularité, forme périphérique des grains, qualité de surface peuvent être utilisées en remplacement.

L'invention sera maintenant plus complètement décrite dans des modes de mise en oeuvre particuliers, non limitatifs, illustrés par les exemples ci-après, où, sauf
25 indication contraire, les proportions des constituants d'une composition sont indiquées en poids par rapport au poids de la composition.

La dureté du revêtement obtenu par le procédé selon l'invention est mesurée en unité Vickers (HV soit Kg/m^2).

30

Exemple A :

Une suspension est réalisée par dispersion de 2g de poudre de TiC dans 2g de polyéthylène glycol (PEG).

La poudre de TiC présente les caractéristiques suivantes :

- 5 Surface spécifique : environ 30 m²/g
Granulométrie : 0,2 - 0,7 µm.
Analyse : Ti : 78 %; O : 1,5 %; C : 19 %.

On applique la suspension en couche mince à l'aide d'un pinceau sur la surface d'un substrat en fer.

- 10 On soumet cette surface à une irradiation par un faisceau laser de 175 W de puissance sur une largeur de 1mm et à une vitesse de 3 mm/s. Le rayonnement peut être transporté par une fibre optique de 1 mm de diamètre.

- 15 Après traitement, on constate la formation d'un revêtement superficiel constitué de fer incorporant 10% de TiC dans le fer, sur une profondeur de 150 µm.

- 20 Alors que le fer du substrat possédait avant le traitement une dureté de 150 HV, on peut observer que la couche superficielle obtenue par le procédé de l'invention présente une dureté de 600 HV.

L'analyse du revêtement par microsonde montre également que les pics correspondants au carbone coïncident avec ceux du titane, ce qui confirme que le TiC est incorporé et non pas dissous.

- 25 Exemple B :

50 g de TiN en poudres submicroniques du type de celles fabriquées et vendues par CEREX sont ajoutés à 100 ml d'un copolymère d'oxyde d'éthylène et de polyène, sous légère agitation.

- 30 Après dispersion de la poudre, l'agitation est poursuivie à haute vitesse (20 000 t/mn) pendant 1/4 d'heure de façon à désagglomérer les agrégats de TiC et retrouver

ainsi une granulométrie de 0,1 à 0,6 μm comme dans la poudre de départ.

De façon à rendre la suspension plus visqueuse, 5g de méthylcellulose de poids moléculaire moyen sont ajoutés à 100
5 ml d'eau désionisée sous agitation douce.

Celle-ci est poursuivie pendant 5 mn après l'addition de méthylcellulose.

L'agitation est poursuivie encore pendant 5 mn.

On procède ensuite à l'application de la dispersion
10 sur la surface d'une lame de fer doux en une couche de 200 μm par projection.

Après irradiation sous un faisceau laser de 175 W selon une vitesse de balayage de 1 mm/s, on obtient une dispersion de 24 % de TiC dans le fer sur une profondeur de
15 60 μm .

La dureté superficielle de la couche a une valeur de 950 HV.

Exemple C :

Une dispersion de TiN de 50 g dans 100 ml de
20 copolymère d'oxyde d'éthylène et de propylène est préparée de la même manière que dans l'exemple B.

Les caractéristiques de la poudre de TiN sont les suivantes :

Surface spécifique : 10 m^2/g
25 Granulométrie : 0,6 μm
Analyse : Ti : 76,8 % ; N : 22,2 % ; O : 1 %

On procède de la même manière que dans l'exemple B et on obtient une dureté superficielle de 900 HV pour une incorporation de 22 % de TiN environ.

Le procédé de l'invention peut s'appliquer à divers domaines techniques et on décrira plus en détails certaines applications dans les exemples suivants :

Exemple 1 : Durcissement du Titane.

5 Les alliages de titane de par leurs caractéristiques mécaniques, trouvent leur utilisation dans l'industrie aéronautique.

Ils servent à la réalisation d'enveloppes de protection de pièces en composite notamment pour les pales
10 d'hélicoptère et protègent alors le composite contre les chocs par des particules telles que les cailloux, les grains de sable, etc...

On peut augmenter avantageusement la résistance aux chocs de l'alliage de titane, si celui-ci est durci en
15 surface par l'incorporation de 10% en poids de particules submicromiques de TiC.

Une suspension de polyoxyde d'éthylène (POE) contenant une dispersion de 50 % en poids de particules submicromiques de TiC est préparée.

20 Les pièces de titane à traiter sont alors trempées dans ladite suspension de manière à obtenir une couche de suspension sur la pièce traitée contenant 8 mg/cm² de poudre TiC.

La pièce à traiter se présentant sous la forme d'une
25 baguette avec une section droite en U, de longueur 50 cm et d'épaisseur de l'ordre du millimètre, le rayon de courbure de la forme en U étant aussi de l'ordre du millimètre.

La partie convexe de la baguette est alors irradiée par un faisceau laser YAG continu à une puissance de 200 W,
30 avec un diamètre de 1 mm et avec une vitesse de balayage de 5 mm/s.

De façon à irradier toute la partie courbe, on effectue quatre passes successives avec recouvrement des passes 1-2, 2-3, 3-4.

La surface est ensuite rectifiée par meulage.

5 La teneur en TiC dans la couche superficielle atteint 10 % sur une profondeur de 0,2 mm.

La dureté superficielle passe alors de 400 à 1000 HV.

Exemple 2 : Dans cet exemple, l'emploi du procédé de l'invention permet d'améliorer l'aptitude à la coupe des
10 lames de couteaux.

Les lames de couteaux produites à partir d'aciers austénoferritiques, contiennent du chrome, du molybdène, du nickel qui leur confèrent une bonne résistance à la corrosion, à l'oxydation, mais sont caractérisés par leur
15 mauvaise performance de coupe.

Les lames réalisées à partir de bandes d'acier sont découpées, usinées, et meulées dans des dimensions proches de leur état final.

Elles sont ensuite trempées dans une suspension de
20 polyéthylène glycol (PEG) contenant une dispersion de 50 % en poids de particules submicroniques de TiC.

Le bord des lames destiné à la coupe est irradié sur chaque face par deux faisceaux laser CO₂ d'une puissance de 5 KW, à une vitesse de passage de 10 mm/s, le faisceau ayant un
25 diamètre de 3 mm.

On obtient ainsi une incorporation de particules de TiC d'une teneur de 15% sur 0,3 mm de profondeur et sur une largeur de 2,5 mm à partir du bord incité de la lame.

Exemple 3 : Ainsi selon le procédé décrit plus en
30 détail dans l'exemple précédent, on peut réaliser également un durcissement localisé des aciers pour la construction

automobile, permettant une meilleure résistance à l'usure et à la fatigue superficielle.

De même, le procédé selon l'invention permet d'obtenir une nette amélioration de la ténacité des outils au
5 carbure.

On peut également obtenir par ce procédé un durcissement des parties coulissantes des vannes à tiroir de l'industrie chimique.

Ces exemples d'application du procédé de l'invention
10 ne sont nullement limitatifs.

Naturellement, et comme il résulte déjà amplement de ce qui précède, l'invention n'est pas limitée aux modes particuliers de réalisation qui ont été décrits à titre d'exemples préférés, dont elle englobe toutes les variantes
15 restant dans le cadre de la portée du brevet.

Cette dernière englobe ainsi tous les moyens constituant des équivalents techniques des moyens décrits ainsi que leurs combinaisons, dès lors qu'ils restent dans le cadre de la portée du brevet.

REVENDECATIONS

1/ Procédé de traitement superficiel d'un substrat métallique conduisant à la formation d'un revêtement dur en surface dudit substrat par incorporation de particules dures
5 dans une couche superficielle dudit substrat, caractérisé en ce que : l'on forme d'abord sur la surface du substrat à traiter, un dépôt de particules céramiques en dispersion régulière dans un liant organique, et en ce que l'on soumet ensuite ledit dépôt à l'action d'un faisceau d'énergie
10 concentrée dans des conditions propres à provoquer simultanément l'élimination dudit liant notamment par combustion, la fusion temporaire du substrat dans ladite couche superficielle cependant que lesdites particules restent à l'état solide, ainsi que la migration desdites
15 particules dans la couche superficielle du substrat.

2/ Procédé selon la revendication 1 caractérisé en ce que les particules dures sont des poudres céramiques submicromiques.

3/ Procédé selon les revendications 1 ou 2 caractérisé
20 en ce que les poudres céramiques submicromiques sont de préférence du carbure, nitrure, carbonitrure de titane.

4/ Procédé selon les revendications 1, 2 ou 3 caractérisé en ce que les dimensions des poudres submicromiques sont comprises entre 0,01 et 1 μm et de
25 préférence entre 0,1 et 0,8 μm .

5/ Procédé selon les revendications 1 à 4 caractérisé en ce que ledit liant est un liant organique, de préférence du type polymère thermoplastique.

6/ Procédé selon la revendication 5 caractérisé en ce
30 que ledit solvant organique est de préférence à base de polyoxyéthylène ou polyéthylène glycol.

7/ Procédé selon la revendication 1 caractérisé en ce que des agents de surface et des agents thixotropiques sont ajoutés à la suspension.

8/ Procédé selon la revendication 1 caractérisé en ce que l'épaisseur de la couche de la suspension étendue sur la surface du substrat est comprise entre 80 μm et 120 μm .

9/ Procédé selon la revendication 6 caractérisé en ce que la densité surfacique du dépôt est comprise entre 2 mg/cm^2 et 50 mg/cm^2 .

10 10/ Procédé selon la revendication 1 caractérisé en ce que le faisceau d'énergie concentrée est obtenue au moyen d'un faisceau laser.

INSTITUT NATIONAL
de la
PROPRIETE INDUSTRIELLE

RAPPORT DE RECHERCHE
établi sur la base des dernières revendications
déposées avant le commencement de la recherche

N° d'enregistrement
national

FR 9214646
FA 483877

DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS		Revendications concernées de la demande examinée
Catégorie	Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes	
X	DE-A-3 936 479 (G. LINK ET AL.) * page 2, ligne 19 - ligne 35 * * page 2, ligne 66 - page 3, ligne 10 * * revendications * ---	1-3,5,7, 8,10
X	WO-A-9 105 072 (UNIVERSITY OF BIRMINGHAM) * page 2, alinéa 2 * * page 5, alinéa 3 *	1,10
A	* exemple 1 * ---	9
X	LASER UND OPTOELEKTRONIK vol. 20, no. 2, Avril 1988, STUTTGART DE pages 74 - 77 W. KÖNIG ET AL. 'Oberflächenveredeln mit Laserstrahlen' * page 75, colonne de gauche - page 76, colonne de droite; figures * -----	1-3,10
		DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHES (Int. Cl.5)
		C23C B23K
Date d'achèvement de la recherche 22 JUILLET 1993		Examinateur METTLER R.M.
<p>CATEGORIE DES DOCUMENTS CITES</p> <p>X : particulièrement pertinent à lui seul Y : particulièrement pertinent en combinaison avec un autre document de la même catégorie A : pertinent à l'encontre d'au moins une revendication ou arrière-plan technologique général O : divulgation non-écrite P : document intermédiaire</p> <p>T : théorie ou principe à la base de l'invention E : document de brevet bénéficiant d'une date antérieure à la date de dépôt et qui n'a été publié qu'à cette date de dépôt ou qu'à une date postérieure. D : cité dans la demande L : cité pour d'autres raisons & : membre de la même famille, document correspondant</p>		